

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

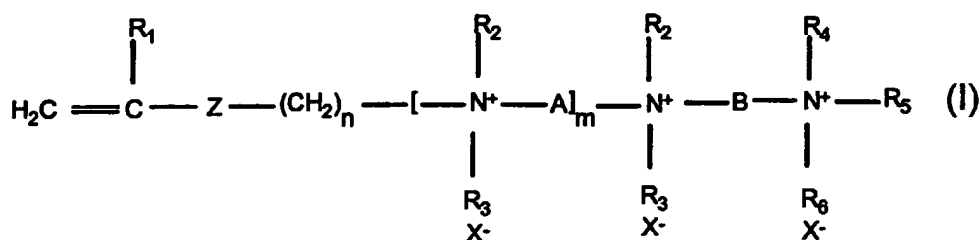
(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/05920 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C11D 3/37 (74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction De La Propriété Industrielle, 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01688
- (22) Date de dépôt international: 19 juin 2000 (19.06.2000) (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/09185 15 juillet 1999 (15.07.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, Quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AUBAY, Eric [FR/FR]; 14, Avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie (FR). YEUNG, Dominic [CA/CA]; 3661 Golden Orchard Drive, Mississauga, Ontario L4Y 3J2 (CA).
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CLEANSING COMPOSITION COMPRISING A WATER SOLUBLE OR WATER DISPERSIBLE POLYMER

(54) Titre: COMPOSITION NETTOYANTE COMPRENANT UN POLYMERE HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSABLE



(57) Abstract: The invention concerns a cleansing composition comprising at least a surfactant or at least a cosmetic support and a water soluble or water dispersible copolymer comprising, in the form of polymerised units: (a) at least a monomer compound of general formula (I); (b) at least a hydrophilic monomer bearing a function with acid character copolymerisable with (a) and capable of being ionised in the medium where it is to be used; (c) optionally at least an ethylenically unsaturated hydrophilic monomer compound of neutral charge bearing one or several hydrophilic groups, copolymerisable with (a) and (b).

(57) Abrégé: Cette invention concerne une composition nettoyante comprenant au moins un agent tensioactif ou au moins un véhicule cosmétique et un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées: (a) au moins un composé monomère de formule générale (I); (b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application; (c) éventuellement au moins un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b).

WO 01/05920 A1



*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## **COMPOSITION NETTOYANTE COMPRENANT UN POLYMERE HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSABLE**

La présente invention a pour objet une composition nettoyante ou de rinçage destinée au traitement de surfaces dures industrielles, domestiques ou de collectivité, notamment de type verre, vitre, céramique, carrelage, polymère organique dur, métal, bois ... visant à conférer à celles-ci des propriétés hydrophiles ainsi que des propriétés de protection (anticorrosion) du verre, de la vaisselle et des décors par les milieux lessiviels lors de lavages répétés en lave-vaisselle automatique.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition nettoyante destinée au traitement d'une surface dure qui soit apte à conférer à celle-ci des propriétés hydrophiles rémanentes de manière à éviter la présence ultérieure de traces dues en particulier au séchage des gouttes d'eau déposées sur ladite surface.

Les formulations détergentes commerciales permettent de nettoyer efficacement les surfaces dures industrielles, domestiques ou de collectivité. Elles sont généralement constituées d'une solution aqueuse de tensioactifs, notamment de tensioactifs non ioniques et anioniques, d'alcool(s) pour faciliter le séchage, et éventuellement d'agents séquestrants et de bases pour ajuster le pH. Un défaut important de ces formulations détergentes est que le contact ultérieur de la surface dure avec de l'eau peut conduire lors du séchage à la présence de traces. Ce contact avec l'eau après application de détergent peut provenir par exemple de l'eau de pluie dans le cas de vitres, de l'eau du réseau sur un carrelage de salle de bain, ou de l'eau de rinçage lorsque le nettoyage exige un rinçage. Elles peuvent également provenir du séchage de la vaisselle à l'air libre dans le cas de formules détergentes pour nettoyer la vaisselle à la main, ou du séchage de la vaisselle en machine automatique lorsqu'il s'agit de détergent pour machine lave-vaisselle. Dans le cas du nettoyage de la vaisselle en machine automatique, ladite formule peut soit être utilisée dans le cycle de nettoyage (formule détergente) soit lors du rinçage (liquide de rinçage).

La présence de traces ou taches laissées sur les surfaces dures par l'eau venant au contact de celles-ci est due au phénomène de contraction des gouttes d'eau au contact de la surface dure qui, lors du séchage ultérieur, laissent sur la surface des traces reproduisant les formes et dimensions originales des gouttes.

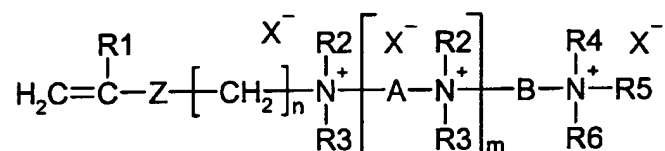
Jusqu'à présent, il n'existe pas de solution satisfaisante à ce problème.

Pour résoudre le problème posé par la rétractation et le séchage des gouttes d'eau, la solution consiste à augmenter l'hydrophilie de la surface afin d'obtenir un angle de contact le plus faible possible entre la surface dure à traiter et la goutte d'eau.

Les travaux des inventeurs ayant conduit à la présente invention ont permis de déterminer que ce problème pouvait être résolu de manière efficace et durable en incorporant dans les compositions nettoyantes classiques de surfaces dures, un composé polymère organique hydrosoluble ou hydrodispersable ayant à la fois une fonction d'interaction avec la surface à traiter et une fonction conférant à cette surface un caractère hydrophile.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition nettoyante ou de rinçage comprenant au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle

- R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle ;
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques ou différents sont des groupes alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

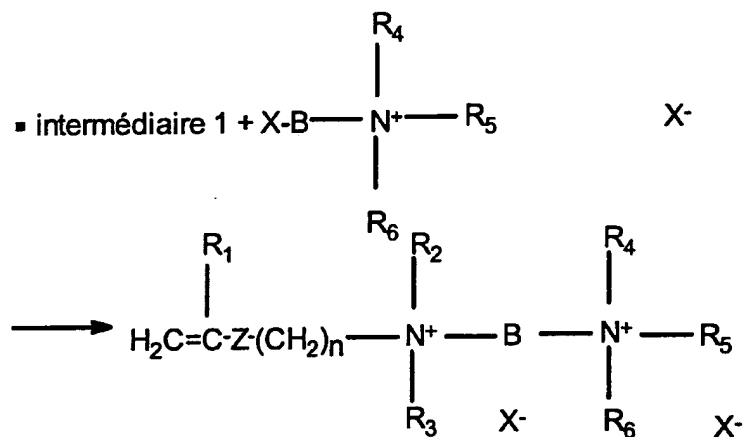
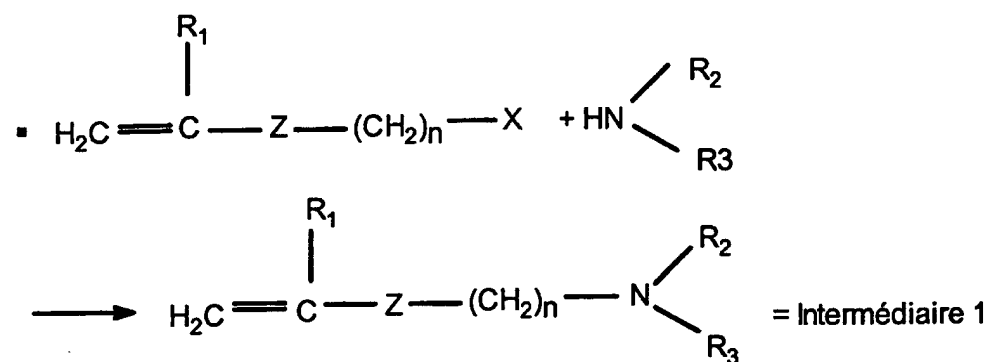
- m est un nombre entier de 0 à 10, de préférence de 0 à 2 ;
- n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence 2 à 4 ;
- Z représente un groupe  $-C(O)O-$ ,  $-C(O)NH-$  ou un atome d'oxygène ;
- A représente un groupe  $(CH_2)_p$ , p étant un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4;
- B représente une chaîne polyméthylène linéaire ou ramifiée en  $C_2-C_{12}$ , avantageusement  $C_3-C_6$ , éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou hétérogroupe, notamment O ou NH, et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou amino, de préférence hydroxyles ;
- X identiques ou différents représentent des contre-ions ;

(b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application.

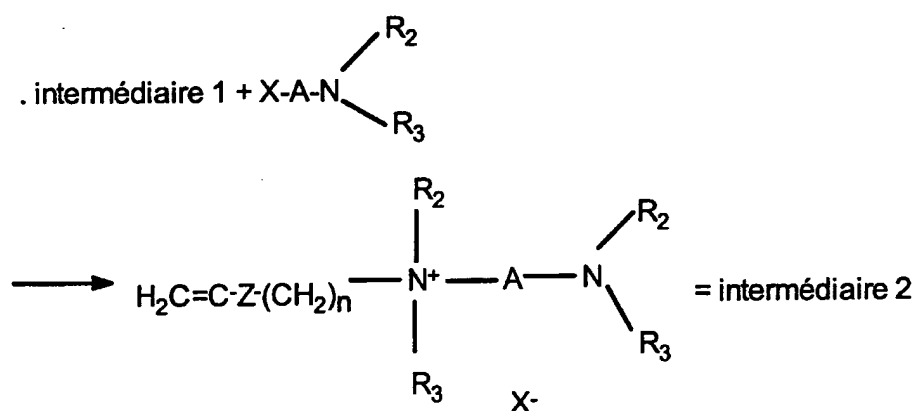
(c) éventuellement au moins un composé monomère à insaturation éthylénique de charge neutre, copolymérisable avec (a) et (b), de préférence un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b).

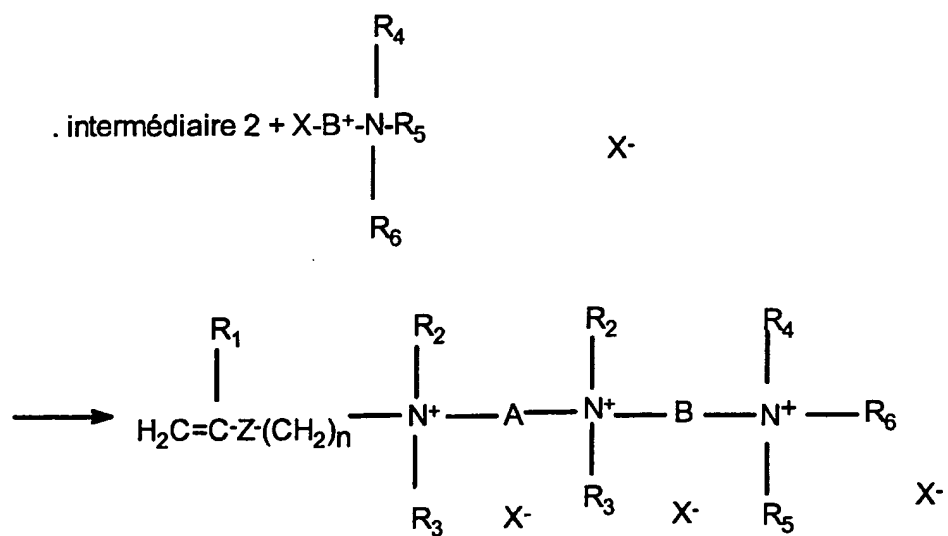
Le monomère (a) peut être préparé par exemple selon les schémas réactionnels suivants :

- *schéma réactionnel n° 1 :*  
(lorsque m est égal à 0)



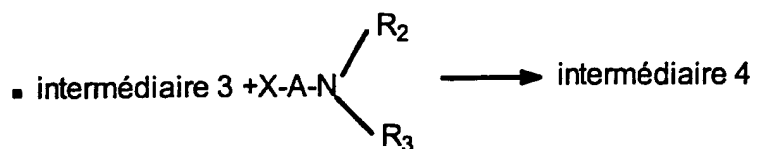
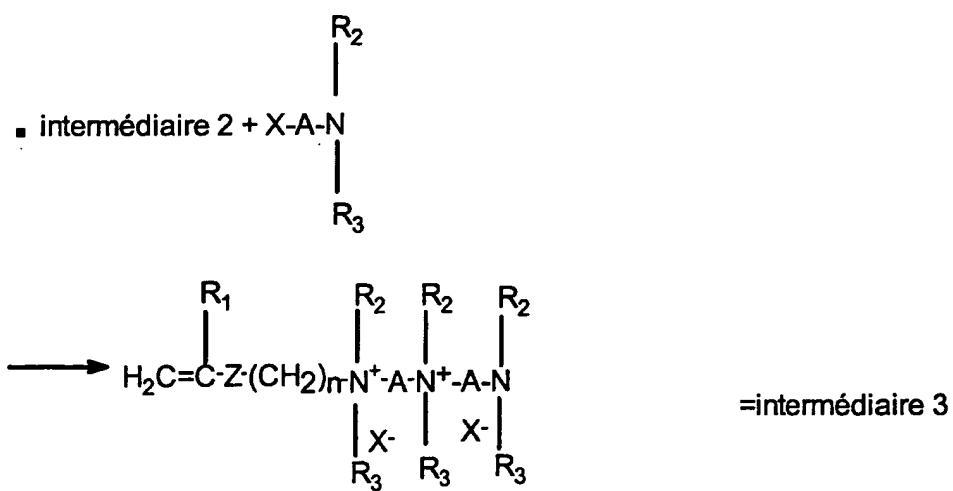
*schéma réactionnel n° 2 :*  
(lorsque m est égal à 1)

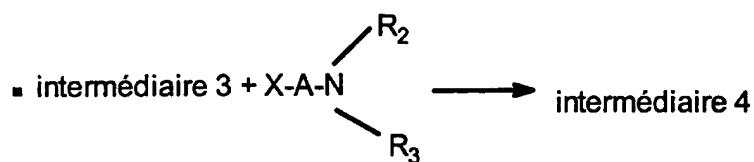




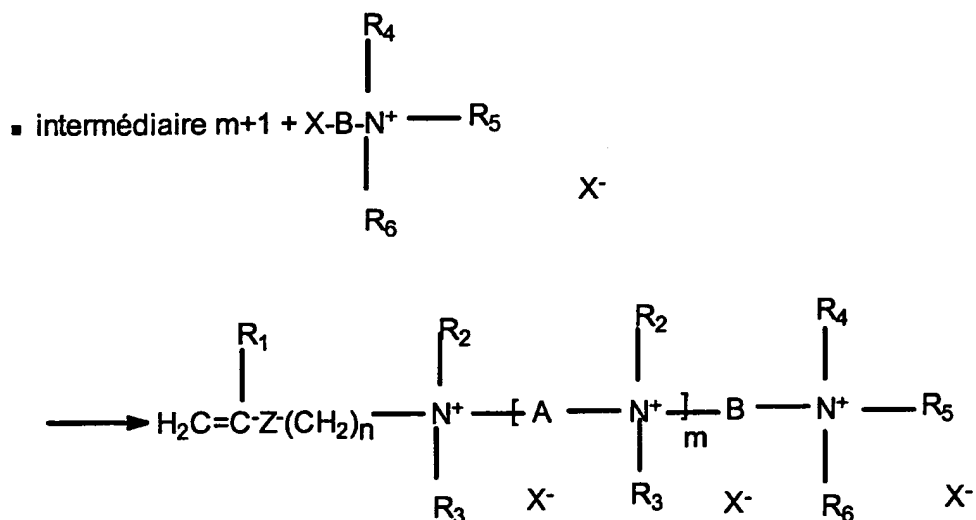
*schéma réactionnel n° 3 :*

(lorsque m est compris entre 2 et 10)





• ..... etc.....  $\rightarrow$  intermédiaire m+1



Le monomère (a) confère au copolymère des caractéristiques d'interaction avec la surface à traiter, permettant notamment un ancrage du copolymère sur cette surface.

Le monomère (b) et éventuellement le monomère (c) confère au copolymère des caractéristiques hydrophiles qui, après ancrage du copolymère sur la surface à traiter se transmettent à celle-ci.

Cette propriété d'hydrophilisation de la surface permet de plus de réduire la formation de buée sur la surface ; ce bénéfice peut être exploité dans les formules de nettoyage pour les vitres et les miroirs, en particulier en salles de bain.

Le copolymère selon l'invention présente avantageusement une masse moléculaire d'au moins 1 000, avantageusement d'au moins 10 000 ; elle peut aller jusqu'à 20 000 000, avantageusement jusqu'à 10 000 000.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse moléculaire, il s'agira de la masse moléculaire en poids, exprimée en g/mol.



Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC) ou mesure de la viscosité intrinsèque dans une solution 1N de  $\text{NaNO}_3$  at  $30^\circ\text{C}$ .

Le copolymère est de préférence statistique.

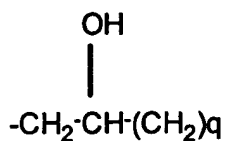
De façon préférentielle, dans la formule générale (I) du monomère (a),

- Z représente  $\text{C(O)O}$ ,  $\text{C(O)NH}$  ou  $\text{O}$ , tout préférentiellement  $\text{C(O)NH}$  ;

- n est égal à 2 ou 3, tout particulièrement 3

- m va de 0 à 2, de préférence est égal à 0 ou 1, tout particulièrement à 0 ;

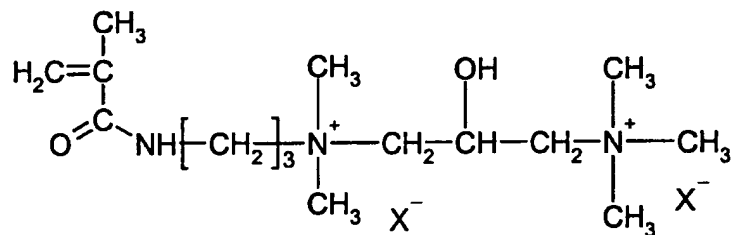
- B représente



avec q de 1 à 4, de préférence égal à 1 ;

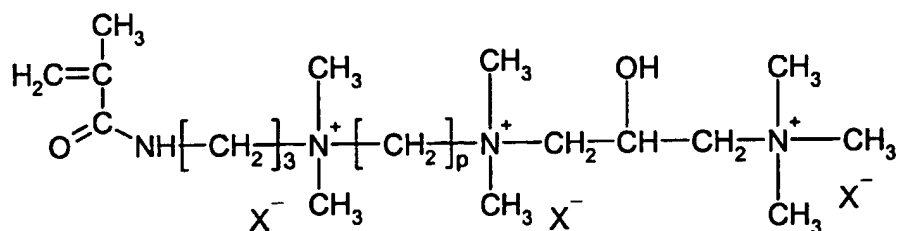
-  $\text{R}_1$  à  $\text{R}_6$  identiques ou différents représentent un groupe méthyle ou éthyle.

Le monomère (a) préféré est le DIQUAT de formule suivante :



$\text{X}^-$  représentant l'ion chlorure.

D'autres monomères (a) particulièrement intéressants sont :



$p = 2 \text{ à } 4$

Les anions X sont notamment un anion d'halogène, de préférence de chlore, sulfonate, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate, phosphonate, citrate, formiate et acétate.

Les monomères (b) sont avantageusement des acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques ou phosphoriques en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> à insaturation monoéthylénique, leurs anhydrides et leurs sels hydrosolubles.

Parmi les monomères (b) préférés, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  $\alpha$ -éthacrylique, l'acide  $\beta,\beta$ -diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidèneacétique, l'acide propylidèneacétique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, l'acrylate de sulfopropyle, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acrylate de phosphoéthyle, l'acrylate de phosphonoéthyle, l'acrylate de phosphopropyle, l'acrylate de phosphonopropyle, le méthacrylate de phosphoéthyle, le méthacrylate de phosphonoéthyle, le méthacrylate de phosphopropyle, le méthacrylate de phosphonopropyle, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

Parmi les monomères (c), on peut citer l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide

méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol, les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et de polyéthylène glycol ou polypropylène glycol mono C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> alkyl ethers, l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le méthylvinyléther.

Le taux de monomères (a) est avantageusement compris entre 3 et 80 % molaire, de préférence 10 à 60 % molaire.

Le taux de monomères (b) est avantageusement compris entre 10 et 95 % molaire, de préférence 20 à 70 % molaire.

Le taux de monomères (c) est avantageusement compris entre 0 et 50 %, de préférence 0 et 30%, tout particulièrement de 5 à 25 % molaire.

Le rapport molaire de monomère cationique au monomère anionique (a)/(b) est avantageusement compris entre 80/20 et 5/95, de préférence entre 60/40 et 20/80.

Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus selon les techniques connues de préparation des copolymères, notamment par polymérisation par voie radicalaire des monomères de départ éthyléniquement insaturés qui sont des composés connus ou pouvant être facilement obtenus par l'homme du métier en mettant en oeuvre des procédés de synthèse classique de chimie organique.

On pourra notamment se référer aux procédés décrits dans US 4 387 017 et EP 156 646.

La polymérisation radicalaire est de préférence conduite dans un environnement exempt d'oxygène, par exemple en présence d'un gaz inerte (hélium, argon, etc) ou d'azote. La réaction est effectuée dans un solvant inerte, de préférence le méthanol ou l'éthanol, et de façon plus préférée dans l'eau.

La polymérisation est initiée par addition d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs utilisés sont les initiateurs de radicaux libres habituellement utilisés dans la technique. Des exemples comprennent les

peresters organiques (t-butylperoxypivalate, t-amylperoxypivalate, t-butylperoxy- $\alpha$ -éthylhexanoate, etc) ; des composés organiques de type azo, par exemple le chlorhydrate d'azo-bis-amidino-propane, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azo-bis-2,4-diméthylvaléronitrile, etc) ; les peroxydes inorganiques et organiques, par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de benzyle et le peroxyde de butyle, etc ; des systèmes d'initiateurs redox, par exemple ceux comprenant des agents oxydants, tels que les persulfates (notamment les persulfates d'ammonium ou de métaux alcalins, etc) ; les chlorates et les bromates (y compris les chlorates et/ou les bromates inorganiques ou organiques) ; les agents réducteurs tels que les sulfites et bisulfites (y compris les sulfites ou bisulfites inorganiques et/ou organiques) ; l'acide oxalique et l'acide ascorbique ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs de ces composés.

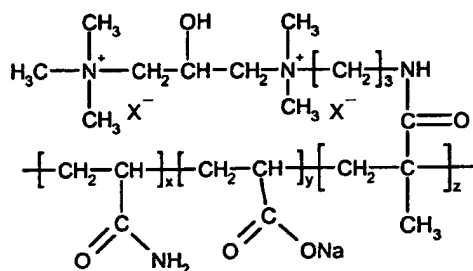
Les initiateurs préférés sont des initiateurs solubles dans l'eau. On préfère en particulier le persulfate de sodium et le chlorhydrate d'azo-bis-amidinopropane.

En variante, la polymérisation peut être initiée par irradiation à l'aide de lumière ultra-violette. La quantité d'initiateurs utilisés est en général, une quantité suffisante pour réaliser l'initiation de la polymérisation. De préférence, les initiateurs sont présents en une quantité allant de 0,001 à environ 10 % en poids par rapport au poids total des monomères, et de préférence sont compris en une quantité inférieure à 0,5 % en poids par rapport au poids total des monomères, une quantité préférée étant située dans la plage de 0,005 à 0,5 % en poids par rapport au poids total des monomères. L'initiateur est ajouté au mélange de polymérisation, soit de manière continue soit de manière discontinue.

Lorsque l'on veut obtenir des copolymères de masse moléculaire élevée, il est souhaitable de rajouter de l'initiateur frais pendant la réaction de polymérisation. L'addition graduelle ou discontinue permet également une polymérisation plus efficace et un temps de réaction moins long. La polymérisation est réalisée dans des conditions réactionnelles efficaces pour polymériser les monomères (a), les monomères (b) et éventuellement les monomères (c) en atmosphère exempte d'oxygène. De préférence, la réaction

est conduite à une température allant d'environ 30° à environ 100° et de préférence entre 60° et 90°C. L'atmosphère exempte d'oxygène est maintenue pendant toute la durée de la réaction, par exemple par maintien d'une purge d'azote tout au long de la réaction.

Un copolymère particulièrement préféré est le suivant :



avec x ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

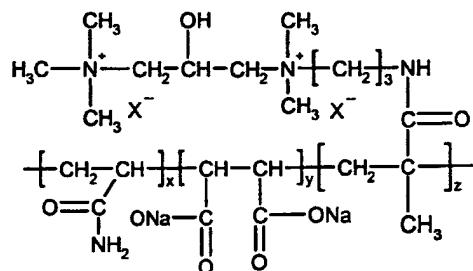
y ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

z ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2,

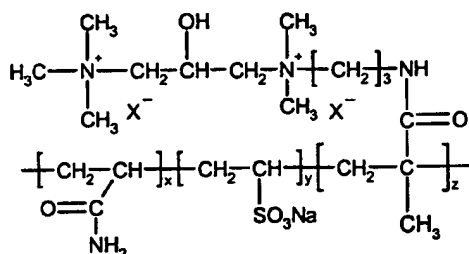
avec x+y+z = 100%, x, y et z représentant les % molaires de motifs dérivés respectivement d'acrylamide, acide acrylique (sel de sodium) et de DIQUAT.

D'autres polymères préférés sont les suivants :



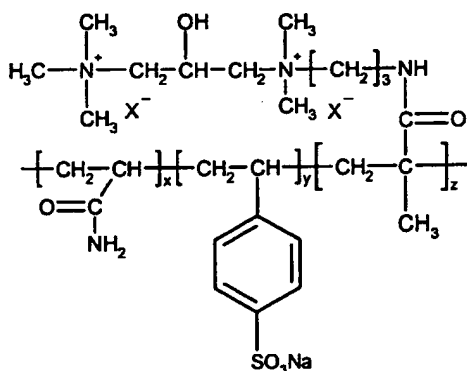
avec x ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

y ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,  
 z ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,  
 et le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2.



avec x ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

y ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,  
 z ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,  
 et le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2.



avec x ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

y ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,  
 z ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,  
 et le rapport y/z étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2.



avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50% de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2.

Les copolymères selon l'invention peuvent être utilisés en particulier dans des compositions nettoyantes pour surfaces dures.

Dans le domaine du nettoyage, les copolymères de l'invention sont utiles pour conférer à des surfaces sur lesquelles il sont appliqués des propriétés d'hydrophilisation, en particulier pour conférer à des surfaces des propriétés anti-taches ou anti-traces rémanentes.

Ils présentent en outre la propriété d'empêcher ou de limiter la corrosion du verre, de la vaisselle et des décors par les milieux lessiviels lors de lavages répétés en lave-vaisselle automatique.

Par "propriétés anti-traces ou anti-taches rémanentes", on entend que la surface traitée conserve ces propriétés au cours du temps, y compris après des contacts ultérieurs avec de l'eau, qu'il s'agisse d'eau de pluie, d'eau du réseau de distribution ou de l'eau de rinçage additionnée ou non de produits de rinçage.

L'invention a également pour objet les copolymères nouveaux tels que défini ci-dessus.

Ledit copolymère peut être introduit dans une formulation nettoyante ou de rinçage destinée à traiter les surfaces dures à une teneur comprise entre 0,0005 % et 10 % , de préférence entre 0,001 et 5% en poids par rapport au poids total de la formulation, suivant la concentration en ingrédients actifs de la composition.



La composition selon l'invention comprend de préférence au moins un tensioactif. Celui-ci est avantageusement anionique et/ou non ionique. Il peut également être cationique, amphotère ou zwitterionique.

Avantageusement, le rapport pondéral polymère de formule I/agent tensioactif est compris entre 1/2 et 1/100, avantageusement 1/5 et 1/50.

Parmi les tensioactifs anioniques, on peut citer en particulier les savons tels que les sels d'acide gras en  $C_8-C_{24}$ , par exemple les sels des acides gras dérivés du coprah et du suif ; les alkylbenzènesulfonates, notamment les alkyl-benzènesulfonates d'alkyle linéaire en  $C_8-C_{13}$ , dans lesquels le groupe alkyle comprend de 10 à 16 atomes de carbone, les alcool-sulfates, les alcool-sulfates éthoxylés, les hydroxyalkylsulfonates ; les alkyl-sulfates et sulfonates, notamment en  $C_{12}-C_{16}$ , les monoglycérides-sulfates, et les condensats de chlorure d'acides gras avec des hydroxyalkylsulfonates.

Des agents tensioactifs anioniques avantageux sont notamment :

- les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en  $C_8-C_{20}$ , de préférence en  $C_{10}-C_{16}$ , R' un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence en  $C_1-C_3$  et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en  $C_{14}-C_{16}$  ;

- les alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_5-C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}-C_{18}$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (OE) et/ou propoxylés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

- les alkylamides sulfates de formule  $RCNHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en  $C_2-C_{22}$ , de préférence en  $C_6-C_{20}$ , R' un radical alkyle en  $C_2-C_3$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même

définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tétraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

- les phosphates esters alkylés ou alkylarylés comme les RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 ou RHODAFAC PA23 commercialisés par la société RHODIA.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques, on peut citer en particulier les condensats d'oxyde d'alkylène, notamment d'oxyde d'éthylène avec des alcools, des polyols, des alkylphénols, des esters d'acides gras, des amides d'acides gras et des amines grasses ; les amines-oxydes, les dérivés de sucre tels que les alkylpolyglycosides ou les esters d'acides gras et de sucres, notamment le monopalmitate de saccharose ; les oxydes de phosphine tertiaire à longue chaîne ; les dialkylsulfoxydes ; les copolymères séquencés de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène ; les esters de sorbitane polyalkoxylés ; les esters gras de sorbitane, les poly(oxyde d'éthylène) et amides d'acides gras modifiés de manière à leur conférer un caractère hydrophobe (par exemple, les mono- et diéthanolamides d'acides gras contenant de 10 à 18 atomes de carbone).

On peut citer tout notamment

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>

et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

- . les glucosamides, glucamides, glycérolamides ;

- . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène). A titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., les RHODASURF IDO60, RHODASURF LA90, RHODASURF IT070 commercialisés par la société RHODIA.

- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

- . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;

- . les acides gras éthoxylés ;

- . les amines éthoxylées

Des agents tensioactifs cationiques sont notamment des sels d'alkylammonium de formule



- . X<sup>-</sup> représente un ion halogène, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>

- . R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aryl ou benzyl

- . R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aryl ou benzyl ou un condensat oxyde d'éthylène et/ou de propylène (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O)<sub>y</sub>-H, où x et y vont de 0 à 30 et ne sont jamais nuls ensemble,

comme le bromure de cétyltriméthylammonium, le RHODQUAT® TFR commercialisé par la société RHODIA.

Des exemples d'agents tensioactifs zwitterioniques comprennent les dérivés d'ammoniums quaternaires aliphatiques, notamment le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadecylammonio)propane-1-sulfonate et le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadecyl-ammonio) 2-hydroxypropane 1-sulfonate.

Des exemples d'agents tensioactifs amphotères comprennent les bétaines, les sulfobétaines et les carboxylates et sulfonates d'acides gras et d'imidazole.

On préfère les tensioactifs suivants :

- . les alkylaldiméthylbétaines, les alkylamidopropylaldiméthylbétaines, les alkylaldiméthylsulfobétaines ou les alkylamidopropylaldiméthylsulfobétaines comme le MIRATAINE CBS commercialisé par la société RHODIA, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ;

- . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone

- . les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL® commercialisé par RHODIA, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X® commercialisés par BEROL NOBEL

Des exemples supplémentaires de tensioactifs appropriés sont des composés généralement utilisés en tant qu'agents tensioactifs désignés dans les manuels bien connus "Surface Active Agents", volume I par Schwartz et Perry et "Surface Active Agents and Detergents", volume II par Schwartz, Perry et Berch.

Les agents tensioactifs peuvent être présents, si nécessaire, à raison de 0,005 à 60 %, notamment de 0,5 à 40% en poids en fonction de la nature du ou des agent(s) tensioactif(s) et de la destination de la composition nettoyante ou de rinçage.

Parmi les additifs autres usuels entrant dans la formulation des compositions détergentes, on peut citer:

\* notamment pour le lavage en machine à laver la vaisselle

- des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) organiques du type :

- . phosphonates organiques comme ceux de la gamme DEQUEST® de MONSANTO, (à raison de 0 à 2 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

- . acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles et les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que
- . éthers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates
- . acides polyacétiques ou leurs sels (acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique, éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates comme le NERVANAID NTA Na<sub>3</sub> commercialisé par la société RHODIA, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates ), (à raison de 0 à 10 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle);
- . sels d'acides alkyl C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> succiniques
- . esters polyacétals carboxyliques
- . sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques
- . acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels (à raison de 0 à 10 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle);
- des "builders" (adjuvants de détergence améliorant les propriétés de surface des tensioactifs) minéraux du type :
  - . polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HPA3,5 commercialisé par la société RHODIA, (à raison de 0 à 70 % du poids total de composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
  - . pyrophosphates de métaux alcalins
  - . zéolites ;
  - . silicates (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
  - . borates, carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates alcalins ou alcalino-terreux (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

. cogramulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) décrits dans EP-A-488 868, comme le NABION 15 commercialisé par la société RHODIA (en quantité pouvant aller jusqu'à 50 % environ du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

(la quantité totale de "builders", organiques et/ou minéraux, pouvant représenter jusqu'à 90% du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;

- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non à des activateurs de blanchiment acétylés comme la N, N, N', N'-tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des chloroisocyanurates, ou des produits chlorés du type hypochlorites de métaux alcalins, (à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
- des agents auxiliaires de nettoyage du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homopolymères d'acide acrylique (à raison de 0 à 10 %, du poids total de ladite composition détergente exprimé en matière sèche dans le cas d'une composition pour lave-vaisselle) ;
- des charges du type sulfate de sodium, chlorure de sodium à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche ;
- d'autres additifs divers comme des agents influant sur le pH de la composition détergente, notamment des additifs alcalinisants solubles dans le milieu lessiviel (phosphates de métaux alcalins, carbonates, perborates, hydroxydes ou des additifs acidifiants solubles dans le milieu lessiviel (acides carboxyliques ou polycarboxyliques, bicarbonates et sesquicarbonates de métaux alcalins, acides phosphoriques et polyphosphoriques, acides sulfoniques, etc) ; ou des enzymes ou des parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux ;

\* notamment pour le lavage à la main de la vaisselle

- des polymères cationiques synthétiques comme le MIRAPOL A550<sup>®</sup>, le MIRAPOL A15<sup>®</sup> commercialisés par RHODIA, le MERQUAT 550<sup>®</sup> commercialisé par CALGON..
- des polymères utilisés pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation, comme les dérivés de cellulose ou de guar (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylguar, carboxyméthylguar, carboxyméthylhydroxypropyl-guar...)
- des agents hydrotropes, comme les alcools courts en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, en particulier l'éthanol, les diols et glycols comme le diéthylène glycol, dipropylène-glycol, ...
- des agents hydratants ou humectants pour la peau comme le glycérol, l'urée ou des agents protecteurs de la peau, comme les protéines ou hydrolysats de protéines, les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C13S<sup>®</sup>, JAGUAR C162<sup>®</sup>, HICARE 1000<sup>®</sup> commercialisés par la société RHODIA,

Les compositions selon l'invention peuvent être diluées (dans l'eau) de 1 à 10 000 fois, de préférence de 1 à 1 000 fois avant emploi.

La composition nettoyante selon l'invention est appliquée sur la surface à traiter en une quantité telle qu'elle autorise après rinçage le cas échéant, et après séchage un dépôt de copolymère selon l'invention de 0,0001 à 1g/m<sup>2</sup>, de préférence 0,001 à 0,1g/m<sup>2</sup> de surface à traiter.

Selon un mode particulièrement avantageux, la composition nettoyante selon l'invention est mise en œuvre pour le traitement de surfaces en verre, notamment de vitres. Ce traitement peut être effectué par les diverses techniques connues. On peut citer en particulier les techniques de nettoyage de vitres par pulvérisation d'un jet d'eau à l'aide d'appareils de type Karcher<sup>®</sup>.

La quantité de polymère introduite sera généralement telle que, lors de l'utilisation de la composition de nettoyage, après dilution éventuelle, la concentration soit comprise entre 0,001 g/l et 2 g/l, de préférence de 0,005 g/l et 0,5 g/l.

Sauf indications contraires, les proportions sont indiquées en poids.

La composition de nettoyage des vitres selon l'invention comprend :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini précédemment ;
- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique (par exemple un amine oxyde) et/ou anionique ; et
- le reste étant formé d'eau et/ou d'additifs divers usuels dans le domaine.

Les formulations nettoyantes pour vitres comprenant ledit polymère peuvent également contenir :

- de 0 à 10%, avantageusement de 0,5 à 5 % de tensioactif amphotère,
  - de 0 à 30 %, avantageusement de 0,5 à 15 % de solvant tels que des alcools, et
- le reste étant constitué par de l'eau et des additifs usuels (parfums notamment).

La composition de l'invention est également intéressante pour le nettoyage de la vaisselle à la main ou en machine automatique. Dans ce dernier cas, ledit copolymère peut être présent, soit dans la formule détergente utilisée dans le cycle de lavage, soit dans le liquide de rinçage.

Des formulations détergentes pour lavage de la vaisselle dans des lave-vaisselle automatiques comprennent avantageusement de 0,1 à 5 %, de préférence 0,2 à 3 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible par rapport au poids total de matière sèche de la composition.

Les compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent également au moins un agent tensioactif, de préférence non ionique en quantité allant de 0,2 à 10% de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition détergente exprimé en matière sèche, le reste étant constitué par des additifs divers et des charges, comme déjà mentionné ci-dessus. Ces formules comprennent généralement 30 à 95 % d'un agent builder, choisis



parmi les silicates, les phosphates, les carbonates. Elle comprennent également un système oxydant, introduit à une teneur comprise entre 3 et 25%.

D'une manière surprenante, on a découvert que l'utilisation d'un copolymère selon l'invention dans une composition pour le lavage en lave-vaisselle, protégeait le verre et la vaisselle contre la corrosion par le milieu lessiviel lors de lavages répétés.

Des formulations pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique comprennent avantageusement de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de copolymère par rapport au poids total de la composition.

Elles comprennent également de 0,2 à 15 %, de préférence 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif, de préférence non ionique ou un mélange de tensioactif non ionique et anionique.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques préférés, on peut citer les agents tensioactifs de type alcoylphénols en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> polyoxyéthylénés, les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ....

Elles comprennent en outre de 0 à 40 %, de préférence de 3 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique.

Elles peuvent également comprendre un agent auxiliaire de type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères d'acide acrylique à raison de 0 à 15 %, de préférence 0 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

L'invention a également pour objet une composition nettoyante pour le lavage de la vaisselle à la main.

Des formulations détergentes préférées de ce type comprennent de 0,1 à 5 parties en poids de copolymère de l'invention pour 100 parties en poids de ladite composition et contiennent de 3 à 50, de préférence de 10 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensioactif, de préférence anionique,

choisi notamment parmi les sulfates d'alcools aliphatiques saturés en  $C_5-C_{24}$ , de préférence en  $C_{10}-C_{16}$ , éventuellement condensés avec environ 0,5 à 30, de préférence 0,5 à 5, tout particulièrement 0,5 à 3 moles d'oxyde d'éthylène, sous forme acide ou sous forme d'un sel, notamment alcalin (sodium), alcalino-terreux (calcium, magnésium) ...

La présente invention vise plus particulièrement des formulations aqueuses détergentes liquides moussantes pour le lavage à la main de la vaisselle.

Lesdites formulations peuvent en outre contenir d'autres additifs, notamment d'autres agents tensioactifs, tels que :

- . des agents tensioactifs non ioniques tels que les oxydes d'amines, les alkylglucamides, les dérivés oxyalkylénés d'alcools gras, les alkylamides, les alcanolamides, des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques.

- . des agents bactéricides ou désinfectants comme le triclosan
- . des polymères cationiques synthétiques
- . des polymères pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation
- . des agents hydrotropes
- . des agents hydratants ou humectants ou protecteurs de la peau
- . des colorants, des parfums, des conservateurs ...

comme déjà mentionné ci-dessus.

Un autre objet de l'invention consiste en une composition nettoyante pour le nettoyage externe, notamment de la carrosserie, des véhicules automobiles.

Dans ce cas également, le copolymère selon l'invention peut être présent soit dans une formule détergente utilisée pour l'opération de lavage, soit dans un produit de rinçage.

La composition nettoyante pour véhicules automobiles comprend avantageusement de 0,05 à 5 % en poids de copolymère selon l'invention par rapport au poids total de ladite composition ainsi que :

- des agents tensioactifs non ioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation),
- des agents tensioactifs amphotères et/ou zwitterioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation)
- des agents tensioactifs cationiques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation);
- des agents tensioactifs anioniques (à raison de 0 à 30%, de préférence de 0.5 à 15 % de la formulation);
- . des adjuvants de détergence ("builders") organiques ou minéraux
- . des agents hydrotropes
- . des charges, des agents régulant le pH ...

La quantité minimum d'agent tensioactif présent dans de type de composition peut être d'au moins 1% de la formulation)

La composition de l'invention est aussi particulièrement adaptée pour le nettoyage de surfaces dures autres que celles décrites ci-dessus, notamment de céramiques (carrelage, baignoires, lavabos, etc...).

Dans ce cas, la formulation nettoyante comprend avantageusement de 0,02 à 5 % en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite composition ainsi qu'au moins un agent tensioactif.

Comme agents tensioactifs, on préfère les agents tensioactifs non ioniques, notamment les composés produits par condensation de groupes oxyde d'alkylène tels que décrits précédemment qui sont de nature hydrophile avec un composé organique hydrophobe qui peut être de nature aliphatique ou alkyl-aromatique.

La longueur de la chaîne hydrophile ou du radical polyoxyalkylène condensée avec un groupe hydrophobe quelconque peut être facilement réglée pour obtenir un composé soluble dans l'eau ayant le degré souhaité d'équilibre hydrophile/hydrophobe (HBL).

La quantité d'agents tensioactifs non ioniques dans la composition de l'invention est généralement de 0 à 30 % en poids, de préférence de 0 à 20 % en poids.

Un tensioactif anionique peut éventuellement être présent en quantité de 0 à 30%, avantageusement 0 à 20% en poids.

Il est également possible mais non obligatoire d'ajouter des détergents amphotères, cationiques ou zwitterioniques dans la composition de la présente invention pour le nettoyage de surfaces dures.

La quantité totale de composés tensioactifs employée dans ce type de composition est généralement comprise entre 1,5 et 50 %, de préférence entre 5 et 30 % en poids, et plus particulièrement entre 10 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de nettoyage de surfaces dures de la présente invention peut également contenir d'autres ingrédients minoritaires qui sont des additifs de nettoyage.

Par exemple, la composition peut contenir des adjuvants de détergence ("builders") organiques ou minéraux tels que mentionnés précédemment.

En général, l'adjuvant de détergence est employé en une quantité comprise entre 0,1 et 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Un autre ingrédient facultatif des compositions de nettoyage de surfaces dures de l'invention est un agent de régulation de la mousse, qui peut être employé dans les compositions ayant une tendance à produire de la mousse en excès lors de leur utilisation. Un exemple de ces matériaux sont les savons. Les savons sont des sels d'acides gras et comprennent les savons de métaux alcalins, notamment les sels de sodium, potassium, ammonium et d'alcanol ammonium d'acides gras supérieurs contenant environ de 8 à 24 atomes de carbone, et de préférence d'environ 10 à environ 20 atomes de carbone. Particulièrement utiles sont les sels de mono-, di- et triéthanolamine de sodium et de potassium ou de mélanges d'acides gras dérivés de l'huile de coprah et d'huile de noix broyée. La quantité de savon peut être d'au moins 0,005 % en poids, de préférence de 0,5 % à 2 % en poids par rapport au poids total de la composition. Des exemples supplémentaires de matériaux de régulation de la mousse sont les solvants organiques, la silice hydrophobe, l'huile de silicone et les hydrocarbures.

Les compositions de nettoyage de surfaces dures de la présente invention peuvent également contenir outre les ingrédients ci-dessus mentionnés, d'autres ingrédients facultatifs tels que des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanteurs optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles, des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums et des opacifiants ou perlescents.

Le composition de l'invention peut également être mise en œuvre par le nettoyage des cuvettes des toilettes.

Une composition particulièrement appropriée à cet effet comprend de 0,05 à 5 % en poids de copolymère selon l'invention.

La composition pour le nettoyage des cuvettes de toilettes selon l'invention comprend également un nettoyant acide qui peut consister en un acide minéral tel que l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou un acide organique, notamment l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci, des sels d'acides tels que le bisulfate de sodium et des mélanges de ceux-ci.

La quantité d'ingrédients acides est de préférence comprise entre 0,1 à environ 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La quantité préférée dépend du type du nettoyant acide utilisé : par exemple avec l'acide sulfamique. Elle est comprise entre environ 0,2 et environ 1%, avec l'acide chlorhydrique entre environ 1 et environ 5 %, avec l'acide citrique entre environ 2 et environ 10 %, avec l'acide formique, entre environ 5 et environ 15 % et avec l'acide phosphorique, entre environ 5 et environ 30 % en poids.

La quantité d'agent acide est généralement telle que le pH final de la composition est d'environ 0,5 à environ 4, de préférence 1 à 3.

La composition nettoyante pour cuvettes de toilettes comprend également de 0,5 à 10 % en poids d'un agent tensioactif de manière à contribuer à l'enlèvement de salissures ou de façon à fournir des caractéristiques de moussage ou de mouillage ou encore pour augmenter l'efficacité nettoyante de la composition. L'agent tensioactif est de préférence un agent tensioactif anionique ou non ionique.

Des tensioactifs cationiques peuvent également être ajoutés à la composition de nettoyage des cuvettes de toilettes selon l'invention pour apporter des propriétés germicides. L'homme du métier verra que des agents tensioactifs amphotères peuvent également être utilisés. Des mélanges de tensioactifs variés peuvent être employés si on le souhaite.

La composition de nettoyage de cuvettes de toilettes selon l'invention peut également comprendre un épaississant de type gomme, notamment une gomme xanthane introduite à une concentration de 0,1 à 3 % ainsi qu'un ou plusieurs des ingrédients minoritaires suivants : un agent conservateur destiné à éviter la croissance des microorganismes dans le produit, un colorant, un parfum, et/ou un abrasif.

La composition selon l'invention convient également au rinçage des parois des douches.

Les compositions aqueuses de rinçage des parois des douches comprennent de 0,02 % à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % du copolymère de l'invention.

Les autres composants actifs principaux des compositions aqueuses de rinçage de douches de la présente invention sont au moins un agent tensioactif présent en une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids et éventuellement un agent chélatant de métaux présent en une quantité allant de 0,01 à 5 % en poids.

Les agents chélatants de métaux préférés sont l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et ses analogues.

Les compositions aqueuses de rinçage pour douches contiennent avantageusement de l'eau avec éventuellement au moins un alcool inférieur en proportion majoritaire et des additifs en proportion minoritaire (entre environ 0,1 et environ 5 % en poids, plus avantageusement entre environ 0,5 % et environ 3 % en poids, et encore plus préférentiellement entre environ 1 % et environ 2 % en poids).

Certains agents tensioactifs utilisables dans ce type d'application sont décrits dans les brevets US 5,536,452 et 5,587,022 dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description.

Des tensioactifs préférés sont des esters gras polyéthoxylés, par exemple des mono-oléates de sorbitane polyéthoxylés et de l'huile de ricin polyéthoxylée. Des exemples particuliers de tels agents tensioactifs sont les produits de condensation de 20 moles d'oxyde d'éthylène et de mono-oléate de sorbitane (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS PSMO-20® avec une HLB de 15,0) et de 30 ou 40 moles d'oxyde d'éthylène et d'huile de ricin (commercialisés par RHODIA Inc. sous la dénomination ALKAMULS EL-620 ® (HLB de 12,0) et EL-719® (HLB de 13,6) respectivement). Le degré d'éthoxylation est de préférence suffisant pour obtenir un tensioactif ayant une HLB supérieure à 13. D'autres tensioactifs tels que des alkylpolyglucosides sont également bien adaptés à ces compositions.

La composition selon l'invention peut également être mis en oeuvre pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques.

Avantageusement, les formulations pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques de l'invention comprennent :

- 0,1 à 5 % en poids du copolymère de l'invention ;
- 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant tel qu'une gomme xanthane ;
- 10 à 40 % en poids d'un agent abrasif tel que le carbonate de calcium ou la silice ;
- 0 à 7 % en poids d'un glycol tel que le butyldiglycol ;
- 1 à 10 % en poids d'un agent tensioactif non ionique ;
- 0,1 à 3 % en poids d'un copolymère de type silicone ; et

- éventuellement des agents d'alcalinisation ou des séquestrants.

Un autre objet de l'invention consiste en une composition nettoyante biocide aqueuse pour le traitement des surfaces dures comprenant :

- au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'invention

- au moins un biocide cationique, amphotère ou aminé, de préférence cationique

- et éventuellement au moins un agent tensioactif non-ionique, amphotère, zwitterionique, de préférence nonionique.

Le biocide est de préférence présent dans la composition nettoyante biocide aqueuse à une concentration de l'ordre de 0,1% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,5% à 5% en poids.

Le copolymère selon l'invention peut être présent dans la composition nettoyante biocide aqueuse à une concentration de l'ordre de 0,01% à 20% en poids, de préférence de l'ordre de 0,05 à 5% en poids. Ledit copolymère, en lui-même, ne possède généralement pas d'activité biocide.

Parmi les agents biocides pouvant être présents, on peut mentionner :

- \* les sels de monoammonium quaternaire de formules



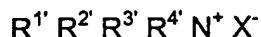
où

$R^1$  représente un groupe benzyle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un groupe  $C_1$ - $C_4$  alkylbenzyle

$R^2$  représente un groupe alkyle en  $C_8$ - $C_{24}$

$R^3$  et  $R^4$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$

$X^-$  est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate,



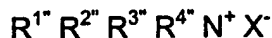


où

$R^1$  et  $R^2$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_8-C_{24}$

$R^3$  et  $R^4$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_4$

$X^-$  est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate,



où

$R^{1''}$  représente un groupe alkyle en  $C_8-C_{24}$

$R^{2''}$ ,  $R^{3''}$  et  $R^{4''}$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_4$

$X^-$  est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate

notamment :

. les chlorures de coco-alkyl benzyl diméthylammonium, de  $C_{12}-C_{14}$  alkyl benzyl diméthylammonium, de coco-alkyl dichlorobenzyl diméthylammonium, de tetradecyl benzyl diméthylammonium, de didécyl diméthylammonium, de dioctyl diméthylammonium

. les bromures de myristyl triméthylammonium, de cétyl triméthylammonium

\* les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que . les chlorures de laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de  $C_{12}-C_{14}$  alkyl benzyl imidazolium

\* les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium

\* les biocides amphotères comme les dérivés de N-(N'- $C_8-C_{18}$ alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N''- $C_8-C_{18}$ alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'- $C_8-C_{18}$ alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine

\* les amines comme la N-(3-aminopropyl)-N-dodecyl-1,3-propanediamine

Parmi les agents tensioactifs éventuels, on peut mentionner notamment :

- \* des agents tensioactifs non-ioniques comme, les polymères blocs oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les esters de sorbitan polyéthoxylés, les esters gras de sorbitan, les esters gras éthoxylés (contenant de 1 à 25 unités d'oxyde d'éthylène), les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyéthoxylés (contenant de 1 à 25 unités d'oxyde d'éthylène), les alkylphénols en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> polyéthoxylés (contenant de 5 à 25 unités d'oxyde d'éthylène), les alkylpolyglycosides, les oxydes d'amines (tels que les oxydes de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alkyl diméthylamines, les oxydes de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alkoxyethyl dihydroxyéthylamine)

- \* des agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques comme les C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> alkylamphoacétates ou amphodiacétates (tels que les cocoamphoacétates), C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alkyl diméthylbétaines, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alkylamidopropyldiméthylbétaines, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alkyl diméthyl sulphobétaines, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alkylamidopropyldiméthyl sulfobétaines.

Ceux-ci peuvent être présents à raison de 1 à 25%, de préférence de l'ordre de 2 à 10% en poids de la composition nettoyante biocide aqueuse.

Selon l'invention, à côté du biocide et du copolymère selon l'invention, constituants principaux du système biocide aqueux de l'invention, peuvent être présents, et ce d'une manière avantageuse, d'autres constituants, comme, des agents chélatants (tels que les aminocarboxylates (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N,N-bis(carboxyméthyl) glutamates, citrates), des alcools (éthanol, isopropanol, glycols), des adjuvants de détergence (phosphates, silicates), des colorants, des parfums ...

Ladite composition nettoyante biocide peut être mise en oeuvre pour la désinfection de planchers, murs, surfaces de travail, équipement, mobilier, instruments, ... dans l'industrie, le domaine agro-alimentaire, les domaines domestiques (cuisines, salles de bain ...) et en collectivité.

Parmi les surfaces pouvant être traitées, on peut citer celles en céramique, verre, polychlorure de vinyle, formica ou autre polymère organique dur, acier inoxydable, aluminium, bois ...

L'opération de nettoyage et de désinfection consiste à appliquer ladite composition nettoyante biocide, éventuellement diluée de 1 à 1000 fois, de préférence de 1 à 100 fois, sur la surface dure à traiter.

La quantité de système biocide pouvant être favorablement mise en oeuvre est celle correspondant à un dépôt de 0,01 à 10g, de préférence de 0,1 à 1g de biocide par m<sup>2</sup> de surface et à un dépôt de 0,001 à 2g, de préférence de 0,01 à 0,5g de copolymère de l'invention par m<sup>2</sup> de surface.

Parmi les microorganismes dont la prolifération peut être contrôlée par mise en oeuvre de la composition nettoyante biocide de l'invention, on peut mentionner

- . les bactéries Gram négatives comme : Pseudomonas aeruginosa ; Escherichia coli ; Proteus mirabilis
- . les bactéries Gram positives comme : Staphylococcus aureus ; Streptococcus faecium
- . d'autres bactéries dangereuses dans l'alimentation comme : Salmonella typhimurium ; Listeria monocytogenes ; Campylobacter jejuni ; Yersinia enterocolitica
- . les levures comme : Saccharomyces cerevisiae ; Candida albicans
- . les champignons comme : Aspergillus niger ; Fusarium solani ; Penicillium chrysogenum
- . les algues comme : Chlorella saccharophila ; Chlorella emersonii ; Chlorella vulgaris ; Chlamydomonas eugametos

Le système biocide de l'invention est tout particulièrement efficace sur les microorganismes Gram négatif Pseudomonas aeruginosa, Gram positif Staphylococcus aureus, le champignon Aspergillus niger.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini ci-dessus pour le nettoyage ou

*le rinçage* d'une surface dure, notamment pour conférer à une surface dure, des propriétés d'hydrophilisation.

Les propriétés d'hydrophilisation conférées par le copolymère de l'invention sont notamment des propriétés "anti-écoulement", "anti-buée" et des propriétés "anti-taches" et/ou "anti-traces".

Elle a de même pour objet un procédé pour améliorer l'hydrophilie d'une surface dure, par traitement de ladite surface à l'aide d'une composition nettoyante comprenant au moins un copolymère selon l'invention.

Elle a également pour objet l'utilisation d'un copolymère tel que défini précédemment pour diminuer la vitesse de séchage d'une surface dure sur laquelle le copolymère est appliqué.

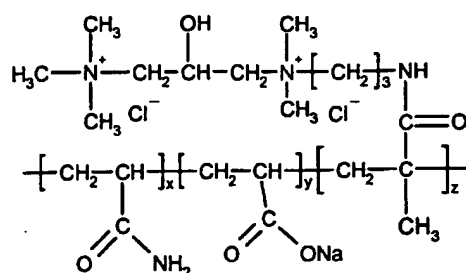
Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition détergente pour le lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, d'un copolymère selon l'invention comme agent pour éliminer ou diminuer la corrosion du verre et des décors présents sur le verre ou la vaisselle lors de lavages répétés.

L'invention a enfin pour objet un procédé pour la protection du verre, de la vaisselle et des décors, par lavage du verre et de la vaisselle dans un lave-vaisselle automatique, à l'aide d'une composition nettoyante comprenant au moins un copolymère selon l'invention.

Les exemples ci-après sont destinés à illustrer l'invention.

#### **EXEMPLES 1 à 5 :**

Préparation des copolymères selon l'invention de formule :



Référence	x (mol%)	y (mol%)	z (mol%)	viscosité de la solution en cps extrait sec %	pH
Polymère 1	20	40	40	29 500 cps 20,5%	2,2 à 10% d'extrait sec
Polymère 2	0	10	10	840 cps 20,5%	1,7 à 20,5% d'extrait sec
Polymère 3	0	20	10	8 700 cps 20,0%	1,6 à 20, 0% d'extrait sec
Polymère 4	0	40	10	37 250 cps 17%	1,5 à 17% d'extrait sec
Polymère 5	20	40	20		

**Dans un réacteur de 1 litre, on ajoute les ingrédients suivants :**

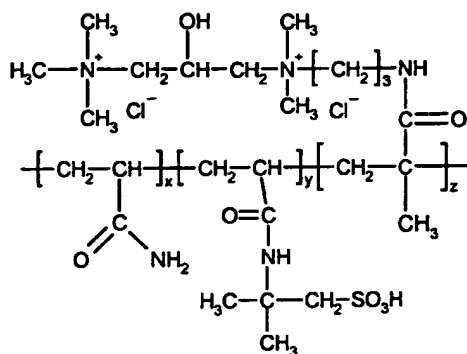
	Polymère 1	Polymère 2	Polymère 3	Polymère 4	Polymère 5
Eau déminéralisée	633	707	632,5	737	633
Acrylamide 52%	29,3	0	0	0	29,3
Acide acrylique	30,9	33,5	55,5	89,1	30,9
Monomère Diquat 65%	236,7	256,2	212,3	170,6	118,35
Versene 100 (EDTA de Dow Chemical)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Le mélange obtenu est chauffé doucement à un pH d'environ 2,6 sous une purge d'azote douce à 75°C. Après 30 minutes, lorsque la température atteint 75°C, on ajoute une solution d'initiateur à base de

persulfate de sodium (0,1 g dans 1,0 g d'eau déminéralisée) en une seule fois dans le réacteur. Un refroidissement est nécessaire pour maintenir la température à 75°C, et le mélange devient visqueux après environ 45 minutes. Deux portions supplémentaires de solution d'initiation à base de persulfate sont ajoutées après une et deux heures de réaction respectivement. Ensuite, le mélange réactionnel est chauffé à une température de 85°C et maintenu à cette température pendant deux heures supplémentaires avant d'être refroidi à 25°C. La viscosité de la solution de polymère 1 résultante est d'environ 29 500 cps avec une teneur total en solides d'environ 20,5 %. Le pH de la solution à 10 % est d'environ 2,2. L'acrylamide résiduel est inférieur à 0,1 % en poids.

#### EXEMPLE 6 :

Préparation du polymère de formule :



avec  $x = 20$ ,  $y = 40$ ,  $z = 40$  (polymère 6)

Le procédé est le même que celui des exemples 1 à 5, si ce n'est que l'acide acrylique est remplacé par le N-(1-sulfo-2-isobutyl)acrylamide.

#### EXEMPLES 7 à 9 :

##### Formulations nettoyantes pour le nettoyage des vitres

Le tableau ci-dessous rapporte la composition de trois formulations nettoyantes utilisées pour le nettoyage des vitres :

Composants	Formulations(en poids)		
	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9
Alcool isopropylique	7	7	15
Alcool gras (C12) éthoxylé (7OE)	0	0	3
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	0,5	0,5	0
Hydroxyde d'ammonium	0,3	0,3	0,3
Monométhyléther de di-propylèneglycol	0,25	0,25	0,5
Copolymère n°1 décrit dans l'invention	0,05	0,5	1
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100

Les formulations des exemples 7 à 9 sont utilisées telles quelles par pulvérisation à la surface des vitres à nettoyer (6 à 8 pulvérisations, soit 3 à 5 g de formulation par m<sup>2</sup> de surface).

#### EXEMPLES 10 à 11 :

**Formulations nettoyantes pour surfaces dures telles que les carrelages, céramiques, lavabos, baignoires.**

Le tableau ci-dessous donne des formulations nettoyantes pour le nettoyage des surfaces dures.

Composants	Formulations(en poids)	
	Exemple 10	Exemple 11
Alcool gras (C12) éthoxylé (7OE)	6	8
Alcane (C12) sulfonate de sodium	3	2
Soude	tel que pH=10,4	tel que pH=10,4
Copolymère n° 2 décrit dans l'invention	1	0,5
Eau	qsp 100	qsp 100

Les formulations des exemples 10 et 11 sont diluées avant utilisation, à raison de 10g de formulation dans 1 litre d'eau.

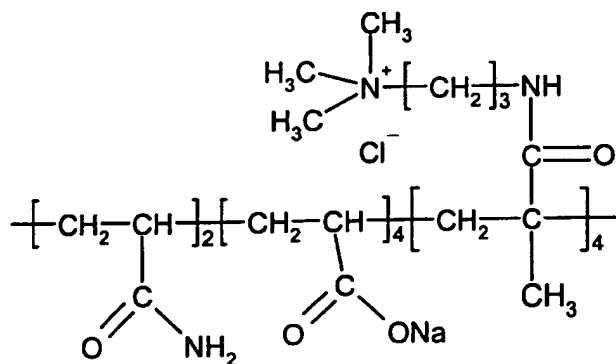
**EXEMPLES 12 à 14 :****Formules détergentes pour lave-vaisselle automatique**

Une formule détergente de base est préparée à partir des composés donnés dans le tableau ci-dessous :

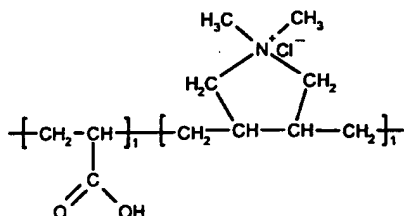
Composés	% poids
Tripolyphosphate de sodium granulé	45
Carbonate de sodium	4
Disilicate de sodium granulé	26
Perborate de sodium monohydrate	7
TAED	2
Sulfate de sodium	16

A ces compositions, on ajoute trois copolymères selon l'invention (copolymère n° 2, 3 et 4 ci-dessus) ou deux autres polymères (copolymères n° 7 et n°8 ci-dessous) à titre comparatif.

*copolymère 7 :*





*Copolymère 8:*

## TEST DE CORROSION DU VERRE

Ce test simplifié de corrosion du verre reproduit certaines conditions de lavage des machines lave-vaisselle, en particulier des cycles de lavage, rinçage et séchage.

Nature du verre

Le verre utilisé est constitué de lames de microscopie de dimension 2,5 x 7,5 cm, préalablement nettoyées à l'éthanol, lames dont la composition donnée ci-après est proche de celle des verres de table :

Si	: 21-43% en poids
Ca	: 2,8-5,8% en poids
Mg	: 1,6-3,4% en poids
Na	: 6,8-14,2% en poids
Al	: 0,3-0,7% en poids

Mode opératoire

On introduit dans un récipient 200 ml d'une solution aqueuse de lavage contenant 6g/l de produit à tester. Le récipient est introduit et maintenu dans une étuve à 65°C pendant 1 heure.

Dans ce récipient, on immerge totalement une lame de verre en position inclinée. Le récipient est alors fermé, puis placé dans une étuve à 65°C. La lame est sortie du récipient après 72 heures, rincée deux fois sur chaque face à l'eau permutée à l'aide d'une pissette, effleurée du doigt pour enlever le film éventuellement formé, séchée à l'air ambiant pendant 2 heures.

A la fin du test, la lame est pesée après refroidissement à température ambiante et la variation de masse relative (en % x 1000) est calculée. Le test est reproduit une autre fois pour confirmation des résultats.

On évalue la corrosion visible à l'oeil, par rapport à une lame de référence non soumise au test.

L'évaluation de corrosion se fait visuellement avec une échelle allant de 1 à 5 points, en prenant comme référence les verres à l'état neuf, par 9 personnes entraînées.

Les points sont distribués comme suit :

- . 1 point correspond à un état parfait.
- . 2 points correspondent à un endommagement à peine visible (traces blanches ou colorées sur les verres sans décors ; matification du décor du verre).
- . 3 points correspondent à un endommagement très net, spontanément visible (verres sans décors globalement colorés ou blanchis, avec éventuellement la présence de défauts locaux ; les décors de verre sont mats, avec ternissement des couleurs).
- 4 points correspondent à un endommagement très important (les verres sans décors présentent aussi de larges taches blanches ; les décors de verre ont partiellement disparu).
- 5 points correspondent à des surfaces totalement dégradées (la surface est entièrement endommagée ; les décors ont disparu).

Enfin, le pH des solutions est mesuré à température ambiante avant l'immersion de la lame et en fin d'expérience.

Ce test simplifié permet de reproduire de façon rapide les différents types de corrosion du verre obtenus par le lavage répété en lave-vaisselle, la succession des cycles de lavage-rinçage-séchage, et ce, dans des conditions de concentration et de température proches de celles utilisées dans les lave-vaisselle.

Les résultats du test sont donnés au tableau ci dessous :

Exemple	Exemple 12	Exemple 13	Exemple 14	Exemple 15	Exemple 16	Exemple 17
Composition	Formule de base : 98 % Sulfate de sodium : 2 %	Formule de base : 98 % Polymère 7 : 2 %	Formule de base : 98 % Polymère 7 : 2 %	Formule de base : 98 % Polymère 2 : 2 %	Formule de base : 98 % Polymère 3 : 2 %	Formule de base : 98 % Polymère 4 : 2 %
pH final	10,33	10,35	10,35	10,32	10,33	10,35
Perte en masse 10 <sup>-3</sup> %	213	235	210	57	60	90
Appréciation visuelle	4,5	4,5	4,5	1	1	1,5

Les exemples 12, 13 et 14 sont donnés à titre comparatif.

Les exemples 15, 16 et 17 montrent que les polymères de l'invention apportent une protection efficace du verre contre la corrosion, qui n'est pas obtenue avec les exemples 12, 13 et 14.

#### EXEMPLES 15 à 17 :

**Formulations pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique**

Formulation	Exemple 15	Exemple 16	Exemple 17
Tensioactif non ionique C13-3OP-7OE (alcool gras linéaire OE/OP)	12	12	12
Acide citrique	3	3	3
Polymère	Polymère 1 (2 %)	polymère 3 (2 %)	polymère 5 (2 %)
Eau	qsp à 100	qsp à 100	qsp à 100

#### EXEMPLES 18 et 19 :

**Formulation de lavage de la vaisselle à la main**

Formulation	exemple 18	exemple 19
Alkyl sulfonate de sodium (C14)	24	12
Alcool gras éthoxylé C12 - 1,5 EO	5	3
Alcool gras éthoxylé C10 - 7OE	4	4
Polymère	polymère 4 (2 %)	polymère 6 (2 %)
Eau	qsp à 100	qsp à 100

**EXEMPLES 20 et 21 :**

**Formulations détergentes pour le nettoyage des surfaces dures (carrelages, lavabos, baignoires)**

Formulation	exemple 20	exemple 21
Alkyl sulfonate de sodium (C12)	24	12
Alcool gras éthoxylé C12 – 6 EO	5	3
Ethanol	4	4
Polymère	polymère 3 (2 %)	polymère 5 (2 %)
Eau	qsp à 100	qsp à 100

**EXEMPLES 22 à 25 :**

**Formules détergentes pour lave-vaisselle automatique**

Exemple de formulation	Exemple 22	Exemple 23	Exemple 24	Exemple 25
Tripolyphosphate de sodium	0	0	60	35
Carbonate de sodium	35	30	0	20
Disilicate de sodium	20	15	23	10
Citrate de sodium	20	15	0	0
Sulfate de sodium	0	20	0	19
Polyacrylate de sodium CP5 de BASF	6	5	0	0
Plurafac LF 403	2	1	2	2
Système de blanchiment (perborate, 1 H <sub>2</sub> O + TAED**)	12	10	10	10
Autres additifs (dont benzotriazole, enzymes, parfum)	3	3	3	3
Polymère 3	2	1	2	1

**EXEMPLES 26 à 28 :**  
**Formulations biocides**

	Exemple 26	Exemple 27	Exemple 28
Tensioactif non ionique (alcool en C10, à 6 motifs d'oxyde d'éthylène)	5 %	5 %	5 %
Biocide Rhodaquat RP50 % de matière active	1,5 %	1,5 %	1,5 %
Polymère % de matière active	Polymère 1 0,15 ou 0,2 %	Polymère 3 0,5 %	Polymère 4 0,2 %
Eau			

Le biocide Rhodaquat RP50 est une solution aqueuse à 50 % de matière active de Chlorure de C12-C14 alkyl benzyl diméthyl ammonium commercialisée par Rhodia.

La formulation de l'exemple 26 est testée sur carreau de céramique blanche selon le protocole suivant :

1. Ajouter 3g de solution aqueuse biocide diluée à la surface du carreau de céramique (5cmx5cm) préalablement stérilisé par nettoyage à l'alcool isopropylique. Sécher à 45°C en étuve.
2. Placer la surface du carreau verticalement et l'asperger d'un gramme d'eau à l'aide d'un pulvérisateur à main. Cela correspond à un lavage sans action mécanique. Entre 0 et 15 lavages sont ainsi réalisés avant séchage à 45°C.
3. Ajouter 0,25ml d'un milieu aqueux contenant environ  $10^8$  UFC/ml de bactérie Gram négative, Pseudomonas aeruginosa, étaler sur la surface dure préalablement traitée.

4. Laisser à température ambiante pendant 3 heures, pour permettre au biocide de migrer hors de la surface du polymère et de tuer les bactéries en surface.
5. Sécher à 37°C pendant au moins 30 minutes.
6. Récupérer les microorganismes survivants en utilisant un tampon d'ouate stérile préalablement humecté d'une solution neutralisante. Nettoyer soigneusement toute la surface par essuyage 4 fois en tous sens.
7. Introduire le tampon dans 9ml de milieu neutralisant ; ajuster à 10ml avec de l'eau. Transférer la suspension bactérienne sur Nutrient Agar dans des boîtes de Petri par dilutions successives d'un facteur 10.
8. Incuber les boîtes à 37°C pendant 48 heures et compter les microorganismes survivants.

\* Le milieu neutralisant contient 3% de polysorbate Tween 80 et 2% de lécithine de soja.

\* Un test de contrôle est effectué en réalisant les étapes 1. à 7. sur la surface d'un carreau de céramique blanche (5cmx5cm) préalablement stérilisé mais non traité par le système biocide.

\* Le  $\log_{10}$  de réduction du nombre de bactéries est calculé comme suit :

$$\log_{10} \text{ de réduction} = \log_{10} N/n$$

N étant le nombre de bactéries (en UFC/ml) survivantes dans le test de contrôle

n étant le nombre de bactéries (en UFC/ml) survivantes dans le test mettant en oeuvre le système biocide.

#### résultats

Les résultats du test ci-dessus figurent dans le tableau suivant.

<u>Exemple</u>	Polymère	Log10 de réduction après 0 lavage	Log10 de réduction après 15 lavages
26	Polymère 1 : 0,15 %	6	6
	sans polymère	6	0
	sans biocide et 0,15% de Polymère 1	0	0

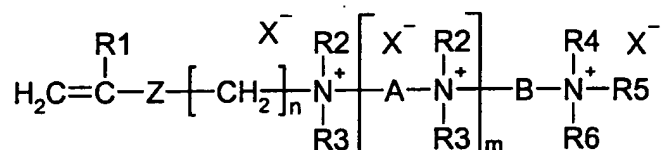
- Les résultats montrent :

- \* qu'une solution aqueuse d'agent biocide seul ne résiste pas aux 15 rinçages.
- \* que l'interaction entre le biocide et le polymère apporte une protection à long terme de la surface contre les bactéries, sans dégradation des performances bactéricides à court terme
- \* que le polymère en lui-même n'a pas d'action biocide.

## REVENDICATIONS

1. Composition nettoyante ou de rinçage comprenant au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant, sous la forme d'unités polymérisées :

(a) au moins un composé monomère de formule générale I :



dans laquelle

- R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle ;
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> identiques ou différents sont des groupes alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- m est un nombre entier de 0 à 10, de préférence de 0 à 2 ;
- n est un nombre entier de 1 à 6, de préférence 2 à 4 ;
- Z représente un groupe -C(O)O-, -C(O)NH- ou un atome d'oxygène ;
- A représente un groupe (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, p étant un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4 ;
- B représente une chaîne polyméthylène linéaire ou ramifiée en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, avantageusement C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou hétérogroupe, notamment O ou NH, et éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou amino, de préférence hydroxyles ;
- X identiques ou différents représentent des contre-ions ;

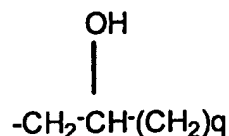


(b) au moins un monomère hydrophile portant une fonction à caractère acide copolymérisable avec (a) et susceptible de s'ioniser dans le milieu d'application ; et

(c) éventuellement au moins un composé monomère à insaturation éthylénique de charge neutre, copolymérisable avec (a) et (b), de préférence un composé monomère hydrophile à insaturation éthylénique de charge neutre portant un ou plusieurs groupes hydrophiles, copolymérisable avec (a) et (b).

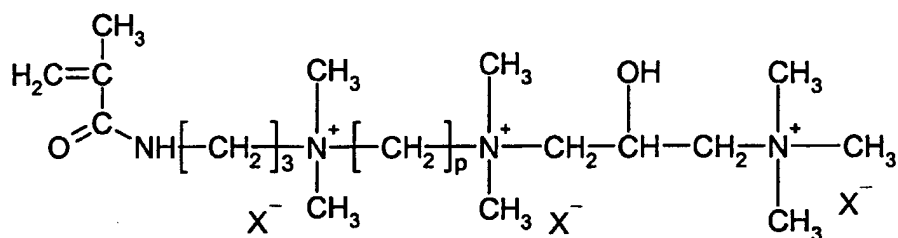
2. Composition nettoyante ou de rinçage selon la revendication 1, caractérisée en ce que, dans la formule générale I :

- Z représente C(O)O, C(O)NH ou O , tout préférentiellement C(O)NH ;
- n est égal à 2 ou 3, tout particulièrement 3
- m va de 0 à 2, de préférence est égal à 0 ou 1, tout particulièrement à 0 ;
- B représente



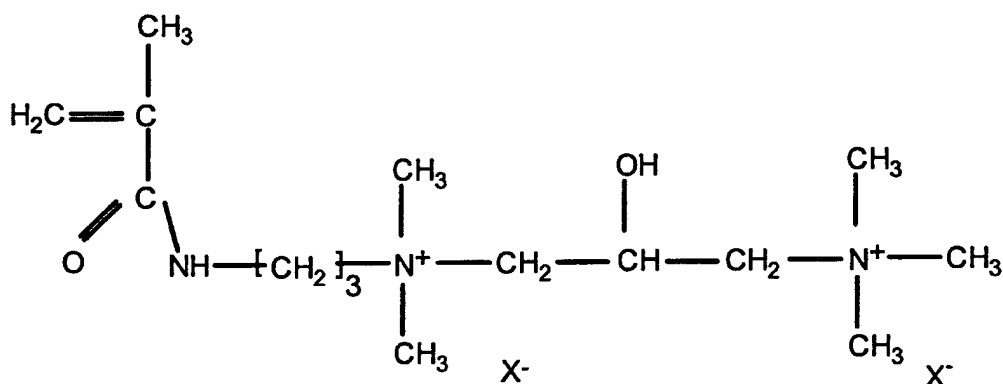
- avec q de 1 à 4, de préférence égal à 1 ;
- R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> identiques ou différents représentent un groupe méthyle ou éthyle.

3. Composition nettoyante ou de rinçage selon la revendication 1, dans laquelle le monomère (a) est représenté par la formule suivante :



$p = 2 \text{ à } 4$ .

4. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le monomère (a) est :



$\text{X}^-$  représentant l'ion chlorure.

5. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle (b) est choisi parmi les acides carboxyliques, sulfoniques, sulfuriques, phosphoniques et phosphoriques en  $\text{C}_3\text{-C}_8$  à insaturation monoéthylénique.

6. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère (b) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  $\alpha$ -éthacrylique, l'acide  $\beta,\beta$ -diméthylacrylique, l'acide méthylènemalonique, l'acide vinylacétique, l'acide allylacétique, l'acide éthylidèneacétique, l'acide propylidèneacétique, l'acide

crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, la N-méthacroyl-alanine, la N-acryloyl-hydroxy-glycine, l'acrylate de sulfopropyle, l'acrylate de sulfoéthyle, le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acrylate de phosphoéthyle, l'acrylate de phophonoéthyle, l'acrylate de phosphopropyle, l'acrylate de phophonopropyle, le méthacrylate de phosphoéthyle, le méthacrylate de phophonoéthyle, le méthacrylate de phosphopropyle, le méthacrylate de phophonopropyle, et les sels de métal alcalin et d'ammonium de ceux-ci.

7. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère (c) est choisi parmi l'acrylamide, l'alcool vinylique, les esters d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, les esters d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment l'acrylate et le méthacrylate d'éthylène glycol et de propylène glycol, les esters polyalkoxylés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, notamment les esters de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol, les esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et de polyéthylène glycol ou polypropylène glycol mono C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> alkyl ethers, l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le méthylvinyléther.

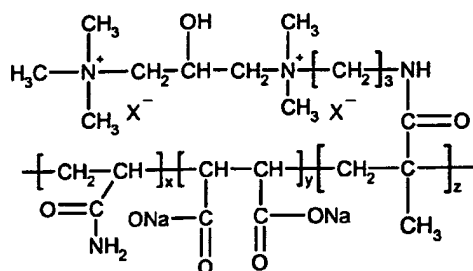
8. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle X est choisi parmi les anions d'halogène, notamment de chlore, sulfonate, sulfate, hydrogénosulfate, phosphate, phosphanate, citrate, formiate et acétate.

9. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable est obtenu par copolymérisation :

- de 3 à 80 %, de préférence 10 à 60 % molaire du monomère (a);
- de 10 à 95 %, de préférence 20 à 70 % molaire du monomère

(b) ;



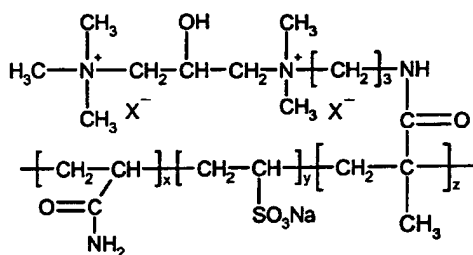


avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2 ;

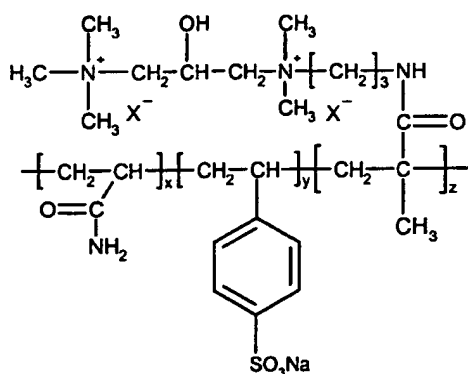


avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2 ;

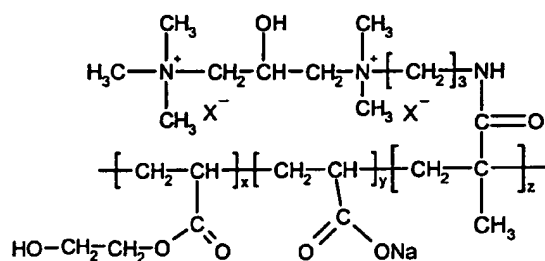


avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2;

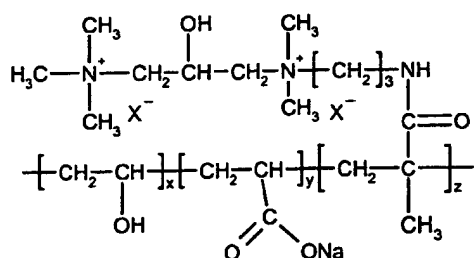


avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2 ;

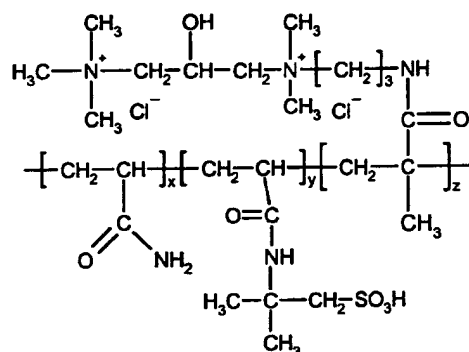


avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50%, de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2 ;



avec  $x$  ayant une valeur moyenne de 0 à 50% de préférence de 0 à 30%, tout particulièrement de 5 à 25%,

$y$  ayant une valeur moyenne de 10 à 95%, de préférence de 20 à 70%,

$z$  ayant une valeur moyenne de 3 à 80%, de préférence de 10 à 60%,

et le rapport  $y/z$  étant de manière préférée de l'ordre de 4/1 à 1/2.

13. Composition nettoyante selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère de formule I représente de 0,0005 à 10%, de préférence 0,001 et 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

14. Composition nettoyante ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un agent tensioactif, le rapport pondéral copolymère / agent tensioactif étant compris entre 1/2 et 1/100, avantageusement entre 1/5 et 1/50.

15. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 12 pour le nettoyage des vitres, ladite composition comprenant :

- de 0,001 à 10 %, de préférence 0,005 à 3 % en poids d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini à l'une des revendications 1 à 12

- de 0,005 à 20 %, de préférence de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique et/ou anionique;

- le reste étant formé d'eau, de solvants tels que des alcools et/ou d'additifs divers.

16. Composition nettoyante selon la revendication 15 pour le nettoyage des vitres, ladite composition comprenant comme agent tensioactif non-ionique un amine oxyde .

17. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce que la composition comprend :

- de 0,1 à 5 %, avantageusement de 0,2 à 3 % en poids du copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable défini à l'une des revendications 1 à 12, par rapport au poids total de matière sèche de la composition ;

- de 0,2 à 10 % , avantageusement de 0,5 à 5 %, en poids par rapport au poids total de matière sèche d'un agent tensioactif de préférence non ionique et éventuellement

- de 30 à 95 % en poids par rapport au poids total de composition détergente exprimé en matière sèche d'adjuvants de détergence ("builders") ;

- de 3 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un système oxydant.



18. Composition de rinçage selon l'une des revendications 1 à 14 pour le rinçage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, caractérisée en ce que la composition comprend :

- de 0,02 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable défini à l'une des revendications 1 à 12 par rapport au poids total de la composition ;

- de 0,2 à 15 %, de préférence 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition d'un agent tensioactif non ionique ou un mélange d'agents tensioactifs non ioniques et anioniques ;

- de 0 à 40 %, de préférence de 3 à 30 % en poids par rapport au poids total de matière sèche d'un acide organique séquestrant du calcium, de préférence de l'acide citrique ;

- de 0 à 15 %, de préférence 0 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition exprimée en matière sèche d'un agent auxiliaire de type copolymère d'acide acrylique et d'anhydride maléïque ou des homo-polymères d'acide acrylique.

19. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le lavage de la vaisselle à la main, caractérisé en ce que la composition comprend :

- de 0,1 à 5 parties en poids par rapport au poids total de ladite composition de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable à l'une des revendications 1 à 12 ;

- de 5 à 50, de préférence de 10 à 40 parties en poids d'au moins un agent tensioactif de préférence anionique ;

- . au moins un agent bactéricide ou désinfectant non cationique;

- . au moins un agent polymère cationique synthétique ;

- . un polymère utilisé pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses

- . un agent hydrotrope ;

- . un agent hydratant ou humectant ou un agent de protection de la peau ;

. un colorant, parfum, et un conservateur.

20. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le nettoyage externe des véhicules automobiles, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,05 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 12 par rapport au poids total de ladite composition ;

- de 0 à 30% , de préférence de 0,5 à 15% en poids de la formulation d'au moins un agent tensioactif non-ionique ;

- de 0 à 30% , de préférence de 0,5 à 15% en poids de la formulation d'au moins un agent tensioactif anionique ;

- de 0 à 30% , de préférence de 0,5 à 15% en poids d'un agent tensioactif amphotère et/ou zwitterionique ;

- de 0 à 30% , de préférence de 0,5 à 15% en poids d'un agent tensioactif cationique ;

la quantité minimum d'agent tensioactif étant d'au moins 1% ;

- un adjuvant de détergence ("builder") minéral et/ou organique ;

- éventuellement un agent hydrotrope, des charges, des agents régulant le pH .

21. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le nettoyage de céramiques, notamment carrelages, baignoires, et lavabos, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,02 à 5 % en poids par rapport au poids total de ladite composition de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 12 ;

- de 0 à 30%, de préférence de 0 à 20%, en poids d'au moins un agent tensioactif non-ionique ;

- de 0 à 30 %, de préférence de 0 à 20%, en poids d'au moins un agent tensioactif anionique, la quantité totale d'agents tensioactifs représentant de 1,5 à 50 %, de préférence de 5 à 30 % en poids, plus particulièrement de 10 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition ;

- de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un adjuvant de détergence ("builder") organique ou minéral

- éventuellement un agent de régulation de la mousse, notamment un savon de métal alcalin ;

- éventuellement des agents de régulation du pH, des colorants, des brillanturs optiques, des agents de suspension des salissures, des enzymes détersives, des agents de blanchiment compatibles, des agents de régulation de la formation de gel, des stabilisateurs de congélation-décongélation, des bactéricides, des conservateurs, des solvants, des fongicides, des répulsifs pour insectes, des agents hydrotropes, des parfums, des opacifiants des agents perlés, ladite composition présentant un pH compris entre 3 et 11, et un rapport molaire a/b compris entre 30/70 et 60/40.

22. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le nettoyage des cuvettes de toilettes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,05 à 5 % en poids de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 12 ;

- de 0,1 à 40 %, et de préférence entre 0,5 et environ 15 % en poids par rapport au poids total de la composition d'un nettoyant acide minéral choisi parmi l'acide phosphorique, sulfamique, chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique et des mélanges de ceux-ci ou organique choisi parmi l'acide acétique, hydroxyacétique, adipique, citrique, formique, fumarique, gluconique, glutarique, glycolique, malique, maléique, lactique, malonique, oxalique, succinique et tartrique ainsi que des mélanges de ceux-ci, ou un sel d'acide, notamment du bisulfate de sodium, et des mélanges de ceux-ci ;

- de 0,5 à 10 % en poids d'un agent tensioactif, de préférence anionique ou non ionique ;

- de 0,1 à 3 % en poids d'un agent épaississant, de préférence d'une gomme, notamment d'une gomme xanthane ;

- des additifs divers notamment un agent conservateur destiné à éviter la croissance des microorganismes, un colorant, un parfum et/ou un abrasif,

ladite composition présentant un pH compris entre 0,5 et 4, de préférence entre 1 et 3.

23. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le rinçage des parois des douches, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,02 à 5 % en poids, avantageusement de 0,05 à 1 % de copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable l'une des revendications 1 à 12 ;
- de 0,5 à 5 % en poids d'un agent tensioactif non-ionique, notamment un ester d'acide gras éthoxylé ou un alkylpolyglucoside ;
- éventuellement de 0,01 à 5 % en poids d'un agent chélatant des métaux.

24. Composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 14 pour le nettoyage de plaques vitrocéramiques, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 0,1 à 5 % en poids du copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'une des revendications 1 à 12 ;
- de 0,1 à 1 % en poids d'un épaississant, notamment une gomme xanthane ;
- de 10 à 40 % en poids d'un agent abrasif, notamment le carbonate de calcium ou la silice ;
- de 0 à 7 % en poids d'un glycol, notamment le butyldiglycol ;
- de 0,1 à 3 % en poids d'un copolymère de type silicone ; et
- éventuellement un agent d'alcalinisation ou un séquestrant.

25. Composition nettoyante biocide aqueuse pour le traitement de surfaces dures comprenant :

- au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersible selon l'une des revendications 1 à 12 ;

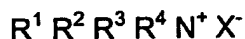
- au moins un biocide cationique, amphotère ou aminé, de préférence cationique ;
- et éventuellement au moins un agent tensioactif non ionique, amphotère ou zwitterionique.

26. Composition nettoyante biocide aqueuse selon la revendication 25 comprenant de :

- 0,01 à 20 %, de préférence 0,05 à 5 % en poids d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ;
- de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids d'un biocide.

27. Composition nettoyante biocide aqueuse selon la revendication 25 ou la revendication 26, dans laquelle le biocide est choisi parmi :

\* les sels de monoammonium quaternaire de formules



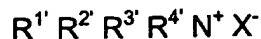
où

$R^1$  représente un groupe benzyle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un groupe  $C_1$ - $C_4$  alkylbenzyle,

$R^2$  représente un groupe alkyle en  $C_8$ - $C_{24}$ ,

$R^3$  et  $R^4$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle ou hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

$X^-$  est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate ;

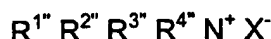


où

$R^{1'}$  et  $R^{2'}$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_8$ - $C_{24}$ ,

$R^{3'}$  et  $R^{4'}$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

$X^-$  est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate ;



où

$R^{1''}$  représente un groupe alkyle en  $C_8-C_{24}$

$R^{2''}$ ,  $R^{3''}$  et  $R^{4''}$ , semblables ou différents, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$X^-$  est un anion solubilisant tel qu'halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou méthylsulfate ;

\* les sels d'amines hétérocycliques monoquaternaires tels que . les chlorures de laurylpyridinium, de cétylpyridinium, de  $C_{12}-C_{14}$  alkyl benzyl imidazolium ;

\* les sels d'alkyl gras triphényl phosphonium comme le bromure de myristyl triphényl phosphonium ;

\* les biocides amphotères comme les dérivés de N-(N'- $C_8-C_{18}$ alkyl-3-aminopropyl)-glycine, de N-(N'-(N''- $C_8-C_{18}$ alkyl-2-aminoéthyl)-2-aminoéthyl)-glycine, de N,N-bis(N'- $C_8-C_{18}$ alkyl-2-aminoéthyl)-glycine, tels que le (dodécyl) (aminopropyl) glycine, le (dodécyl) (diéthylènediamine) glycine.

28. Utilisation, dans une composition nettoyante pour surface dure, d'au moins un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable tel que défini aux revendications 1 à 12, pour conférer à une surface dure sur laquelle elle a été appliquée, des propriétés d'hydrophilisation.

29. Utilisation dans une composition nettoyante liquide pour surface dure, d'au moins un copolymère tel que défini à l'une des revendication 1 à 12, pour diminuer la vitesse de séchage d'une surface sur laquelle a été appliquée ladite composition.

30. Utilisation selon la revendication 28, caractérisée en ce que les propriétés d'hydrophilisation sont choisies parmi les propriétés "anti-

écoulement", "anti-buée", et les propriétés "anti-taches" ou "anti-traces" rémanentes.

31. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée en ce que l'on dépose sur la surface à traiter de 0,0001 à 6 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,001 à 2 g/m<sup>2</sup> de surface dudit copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable.

32. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour conférer des propriété hydrophilisantes à une surface de verre ou céramique, ou pour diminuer la vitesse de séchage d'une telle surface.

33. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage ou le rinçage de la vaisselle à la main ou dans un lave-vaisselle automatique.

34. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage des vitres.

35. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage des carrelages, baignoires et lavabos.

36. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage des cuvettes de toilettes.

37. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage des parois de douches.

38. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage des plaques vitrocéramiques.

39. Utilisation selon l'une des revendications 28 à 31, pour le nettoyage externe des véhicules automobiles.

40. Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour le lavage de la vaisselle en lave-vaisselle automatique, comme agent pour éliminer ou diminuer la corrosion du verre et des décors présents sur le verre ou la vaisselle, lors de lavages répétés.

41. Procédé pour améliorer l'hydrophilie d'une surface dure consistant à traiter celle-ci avec une composition nettoyante selon l'une des revendications 1 à 12.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/01688

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198621 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-133895 XP002130775 & JP 61 069884 A (IPPOSHA YUSHI KOGYO KK), 10 April 1986 (1986-04-10) abstract	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 038 (C-0800), 30 January 1991 (1991-01-30) & JP 02 274738 A (IPPOSHA OIL IND CO LTD), 8 November 1990 (1990-11-08) abstract --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2000

Date of mailing of the international search report

27/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/01688

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 766 156 A (EMMONS W ET AL) 16 October 1973 (1973-10-16) column 6, line 48 - line 65 column 10, line 63 -column 11 ----	
A	EP 0 099 694 A (CELANESE CORP) 1 February 1984 (1984-02-01) claims 1-6; examples ----	
A	EP 0 602 254 A (OTSUKA KAGAKU KK) 22 June 1994 (1994-06-22) page 10, line 9 - line 38 page 26, line 30 - line 34 ----	
A	US 5 115 065 A (OGAWA MASATOMI ET AL) 19 May 1992 (1992-05-19) examples -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61069884 A	10-04-1986	JP 1644949 C JP 2059189 B	28-02-1992 11-12-1990
JP 02274738 A	08-11-1990	JP 2761520 B	04-06-1998
US 3766156 A	16-10-1973	NONE	
EP 0099694 A	01-02-1984	CA 1235140 A DE 3362911 D JP 4053857 B JP 59022911 A US 4495367 A	12-04-1988 15-05-1986 27-08-1992 06-02-1984 22-01-1985
EP 0602254 A	22-06-1994	JP 6025116 A JP 6056935 A JP 6080731 A JP 6087701 A DE 69307112 D DE 69307112 T US 5476913 A WO 9401474 A	01-02-1994 01-03-1994 22-03-1994 29-03-1994 13-02-1997 17-04-1997 19-12-1995 20-01-1994
US 5115065 A	19-05-1992	JP 2047987 C JP 7068678 B JP 62085100 A	25-04-1996 26-07-1995 18-04-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. de Internationale No

PCT/FR 00/01688

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C11D3/37

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198621 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-133895 XP002130775 &amp; JP 61 069884 A (IPPOSHA YUSHI KOGYO KK), 10 avril 1986 (1986-04-10) abrégé</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 038 (C-0800), 30 janvier 1991 (1991-01-30) &amp; JP 02 274738 A (IPPOSHA OIL IND CO LTD), 8 novembre 1990 (1990-11-08) abrégé</p>	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No

PCT/FR 00/01688

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 766 156 A (EMMONS W ET AL) 16 octobre 1973 (1973-10-16) colonne 6, ligne 48 - ligne 65 colonne 10, ligne 63 - colonne 11 ----	
A	EP 0 099 694 A (CELANESE CORP) 1 février 1984 (1984-02-01) revendications 1-6; exemples ----	
A	EP 0 602 254 A (OTSUKA KAGAKU KK) 22 juin 1994 (1994-06-22) page 10, ligne 9 - ligne 38 page 26, ligne 30 - ligne 34 ----	
A	US 5 115 065 A (OGAWA MASATOMI ET AL) 19 mai 1992 (1992-05-19) exemples -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des Je Internationale No

PCT/FR 00/01688

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 61069884 A	10-04-1986	JP 1644949 C JP 2059189 B	28-02-1992 11-12-1990
JP 02274738 A	08-11-1990	JP 2761520 B	04-06-1998
US 3766156 A	16-10-1973	AUCUN	
EP 0099694 A	01-02-1984	CA 1235140 A DE 3362911 D JP 4053857 B JP 59022911 A US 4495367 A	12-04-1988 15-05-1986 27-08-1992 06-02-1984 22-01-1985
EP 0602254 A	22-06-1994	JP 6025116 A JP 6056935 A JP 6080731 A JP 6087701 A DE 69307112 D DE 69307112 T US 5476913 A WO 9401474 A	01-02-1994 01-03-1994 22-03-1994 29-03-1994 13-02-1997 17-04-1997 19-12-1995 20-01-1994
US 5115065 A	19-05-1992	JP 2047987 C JP 7068678 B JP 62085100 A	25-04-1996 26-07-1995 18-04-1987